

凝固剤を異にする豆腐中並びにその製造過程における 産物中の無機成分含量の変化

畑 明美・南光 美子

Changes in Mineral Contents in Tofu and Some By-products as Affected by Several Coagulants

AKEMI HATA and YOSHIKO NANKO

These studies were carried out to determine the effects of mineral contents (iron, magnesium, calcium, sodium and potassium) in Tofu and some by-products as affected by six kinds of coagulants. Calcium sulfate, calcium chloride, magnesium chloride, glucono delta lactone, natural nigari and mixed nigari (being used at Tofu shop) were used as coagulants.

As the results, water-hold capacity was highest in the case of using calcium sulfate, and taste was best in the case of using natural nigari. Magnesium, calcium and potassium contents in Tofu were higher than the other elements. Especially, magnesium contents in Momen-tofu was remarkably increased by using magnesium chloride, natural nigari and mixed nigari, and calcium content was increased by using calcium sulfate and calcium chloride, but iron, sodium and potassium contents did not markedly change in any coagulants. While, calcium content in Kinu-tofu added calcium sulfate and potassium content in Kinu-tofu added any coagulants were higher than that of Momen-tofu, remarkably. Especially, potassium content in 'yu' was noticeably higher than that of Tofu and 'Okara' (bean-curd refuse).

On the other hands, elution rate of potassium in Momen- and Kinu-tofu was increased accompany with dipping time in water, clearly. Although elution rate of each elements in Momen-tofu did not markedly change in any coagulants, but difference of elution rate in Kinu-tofu was recognized by coagulants.

(Received July 30, 1984)

豆腐は、大豆たんぱく質がCaやMgのような二価の金属塩によって凝固する性質を利用して作られる、我が国の伝統的食品であるといえる。消化がよく植物性たんぱく質の優れた給源であることが注目され、近年アメリカなどでも広範な利用が試みられてきている。

従来、我が国では豆腐を製造するに当たって、'にがり' (MgCl₂ を主成分とする) が主に用いられていたが、最近では'すまし粉' (CaSO₄ の粉末) が多用される傾向にある。さらに、グルコノデルタラクトン (glucono-delta-lacton, 以下 GDL と略す) が凝固剤として開発され、グルコン酸による酸凝固作用を利用

して豆腐が作られるようになった¹⁾。

その結果、豆腐の風味や物理的性状が従来のものと異なっており、豆腐ゲルの結合状態、粘度、硬さなど種々の研究がなされている^{2) 3) 4)}。

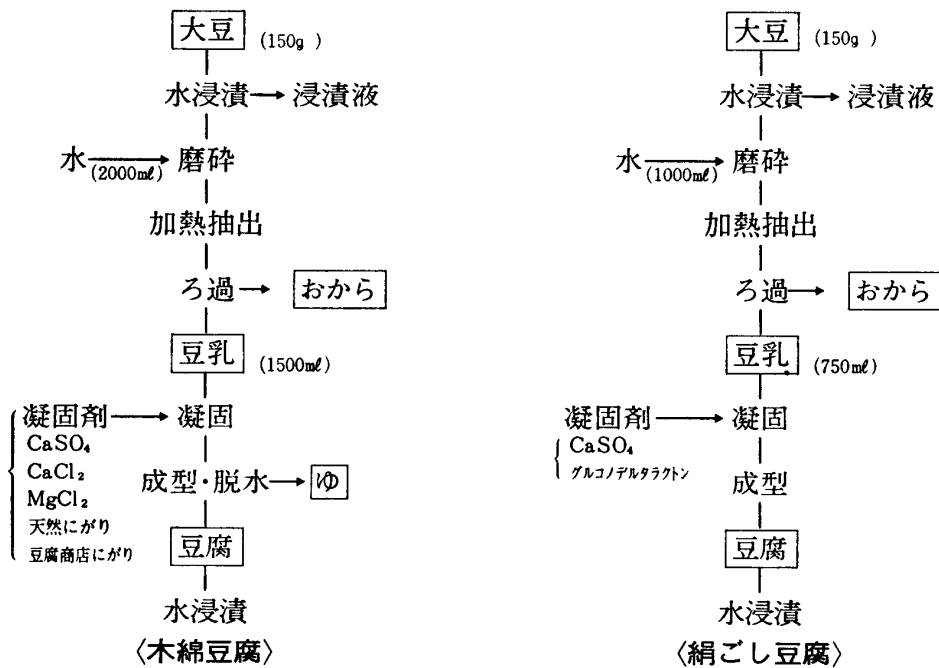
ところで、近年健康保全と各種ミネラルとの関連が注目されていることにかんがみ、筆者らはすでに数種の食品を用いて、各種の調理操作過程における無機成分の挙動を明らかにしてきたが^{5)~11)}、本研究では、豆腐が植物性たんぱく質の給源であると同時に、無機質の給源でもあることに着目し、凝固剤を異にした場合の豆腐製造過程並びに製造後の水浸漬時における無機成分の挙動について、それぞれ比較検討を行ったので、その結果を報告する。

実験材料及び方法

原料大豆には京都丹波地域産の丸大豆（大粒大白大

豆）を用いた。木綿豆腐及び絹ごし豆腐の製造工程は、第1図に示すとおりである。すなわち、乾燥大豆を任意に150g秤取し、5倍量の水道水に19時間浸漬した後、木綿豆腐では2,000ml、絹ごし豆腐では1,000mlの水道水を加えて磨砕した（これを呉という）。15分間加熱（煮たったら弱火で10分間）した直後の呉をガーゼでろ過し、‘おから’と豆乳（木綿豆腐は1,500ml、絹ごし豆腐は750mlに調整）に分離して、豆乳（75°C）に凝固剤を添加した。

使用した凝固剤の種類並びに豆乳に対する濃度は第1表に示すとおりであるが、これら凝固剤の濃度は、種々の濃度を用いた予備実験の結果、最も優れた成果を得た数値を選んだものである。なお、一般的に凝固剤が多過ぎると離水量が増して製品は硬く小さくなり、少な過ぎると壊れやすくなった。また、CaSO₄・GDL では他の凝固剤に比べて、その使用可能範囲は



第1図 木綿豆腐と絹ごし豆腐の製造工程

第1表 凝固剤の種類と使用量

		使用量	豆乳に対する濃度
〈木綿豆腐〉	CaSO ₄ *	4.75 (g)	0.63 (%)
	CaCl ₂ *	4.00	0.53
	MgCl ₂ *	4.00	0.53
	天然にがり*	4.50	0.60
	豆腐商店にがり	8.17	—
〈絹ごし豆腐〉	CaSO ₄ *	10.80	1.44
	グルコノデルタラクトン*	3.75	0.50

* 5 ml の水に溶解、混濁して用いた。

比較的に広がったが、GDL 使用のものでは0.5%を超えると、酸味が強くなり風味も低下した。

本実験において、木綿豆腐に用いた豆腐商店‘にがり’は、京都市内の豆腐商店から入手したもので、どろりとした‘かゆ’状のものであり、商店での使用濃度に従って用いた。他の凝固剤はそれぞれ 5 ml の水道水を加えてかくはんし、水道水に溶解あるいは混濁したものをを用いた。

木綿豆腐は穴あき容器に入れ加圧して成型し、絹ごし豆腐は穴のない容器で加圧せずに成型した。また、

得られた製品は、それぞれ 5 倍量の水道水中に所定の時間浸漬した。

豆腐の硬さはカードメーター（飯尾電機 M301A、直径 8 mm のプランジャー使用）で、無機成分は常法に従って湿式分解後原子吸光分光分析法及び炎光分析法によって測定した。

実験結果及び考察

添加する凝固剤が異なる場合、本実験で得られた木綿豆腐の重量と‘ゆ’の量とを測定した結果は第 2 表に

第 2 表 凝固剤の違いによる豆腐重量並びにゆ量の比較

豆腐の種類	凝固剤	製品重量	ゆ量
〈木綿豆腐〉	A CaSO_4	514.7±10.8 ^(g)	843.7± 6.0 ^(ml)
	B CaCl_2	405.3±15.2	965.0±10.9
	C MgCl_2	406.1± 9.8	970.0±15.7
	D 天然にがり	409.6±11.3	894.0±21.0
	E 豆腐商店にがり	442.9±20.3	972.0±29.0
	おから	383.0±29.6	—
〈絹ごし豆腐〉	F CaSO_4	719.6±38.6	—
	G グルコノデルタラクトン	724.4±18.0	—
	おから	322.6±25.0	—

(各区乾燥大豆150g 使用)

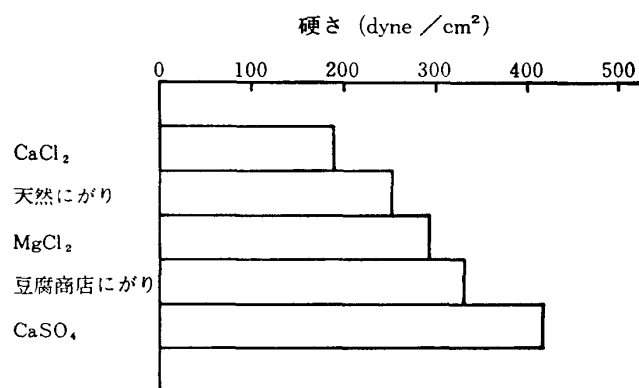
示すとおりである。第 2 表に示したように、木綿豆腐製造工程で成型の際に脱水される液を‘ゆ’といい、その‘ゆ’量の多少によって製品の重量も異なるものであるが、 CaSO_4 添加の場合には大豆150g からできる豆腐の重量が514g と最も大きく、その際の‘ゆ’量は豆腐重量のほぼ 1.6 倍であったのに対して、他の凝固剤添加の場合には豆腐の重量はほぼ 400g 強となり、凝固剤の種類によって大きな差異はなく、生じた‘ゆ’量は豆腐重量のほぼ 2.2 倍であった。ただし、豆腐商店‘にがり’を添加したものでは、豆腐重量はやや大きい傾向が認められた。

特に CaSO_4 添加区で製品重量が大きかった点については、豆乳に対する添加濃度が高かったこと、さらにはたんぱく質会合の程度が Ca との結合に影響を及ぼしたことが考えられる。事実、橋詰ら^{3) 4)}は加熱時の豆乳濃度が豆腐の性状に及ぼす影響を調べた結果、豆乳の高濃度のもほど加熱によってたんぱく質会合の程度が高くなり、これらを Ca で凝固した場合により硬いゲルを作ると推定している。

一方、絹ごし豆腐ではほぼ 700g 強の製品重量を示し、かつ凝固剤の種類による差異はほとんどみられな

かった。このことは木綿豆腐の製造工程とは異なり、成型時に加圧脱水せず全量を固めることによるものである。

次に、凝固剤を異にした木綿豆腐の硬さを測定比較した結果、第 2 図に示すように CaSO_4 添加のものが最も硬く、次いで豆腐商店‘にがり’、 MgCl_2 、天然‘にがり’の順となり、 CaCl_2 添加のものが最も柔らかかった。しかしながら、 CaSO_4 添加のものでは製品が比較的均一で、滑らかな食感であった。さらに、得られた 5 種類の豆腐について食味テストを行ったところ



第 2 図 各種木綿豆腐の硬さの比較

る、天然‘にがり’のものが最も評価が高く、次いで CaSO_4 , MgCl_2 , CaCl_2 , 豆腐商店‘にがり’の順であった。一方、絹ごし豆腐では CaSO_4 , GDL の順であった。この点について、橋詰ら³⁾は Ca 塩で凝固させた絹ごし豆腐は比較的柔らかいが壊れ難く、GDL で凝固させたものは比較的硬いが壊れやすいことを報告し

ているが、本実験の結果においてもこれとほぼ同様な傾向を示した。

次に、凝固剤を変えて作った製品7種類及び市販の製品6種類について、その無機成分含有量を測定した結果は第3表に示すとおりである。すなわち、一般的には Fe 及び Na 含有量は少なく、 Mg , Ca 及び K 含

第3表 各種豆腐の無機成分含有量 (mg %生鮮重)

種 類	水分含有率 (%)	Fe	Mg	Ca	Na	K	
木綿豆腐	A CaSO_4	82.6±1.5	6.7±0.1	32.6±2.0	222.3± 5.0	2.7±0.1	114.9±10.1
	B CaCl_2	78.3±0.9	8.5±0.8	40.7±1.2	176.3± 7.5	7.0±0.8	150.1± 5.5
	C MgCl_2	82.6±0.9	5.7±0.3	804.8±5.1	31.2± 1.1	8.0±0.6	125.1± 8.1
	D 天然にがり	81.2±2.2	6.2±0.3	109.6±3.5	39.0± 2.3	7.1±0.9	137.9± 1.5
	E 豆腐商店にがり	79.1±1.8	8.9±0.2	195.9±7.7	53.1± 3.9	18.3±0.9	151.5± 2.8
絹ごし豆腐	F CaSO_4	87.5±2.5	4.7±0.1	26.7±0.9	323.4±11.5	6.9±0.8	232.8± 9.3
	G グルコノデルタラクトン	89.4±3.0	5.7±0.5	24.0±1.1	18.6± 0.9	6.8±1.8	265.0±11.5
市販豆腐 (木綿)	H スーパーマーケット(京都)	86.6±1.0	6.0±0.4	27.0±1.1	134.0± 8.6	9.5±1.2	234.5±16.8
	I 豆腐商店(京都)	83.2±0.8	6.1±0.1	36.5±1.0	197.4± 9.9	8.8±1.0	147.0± 6.8
	J 豆腐商店(大阪)	80.1±2.6	8.1±0.2	37.8±0.9	233.8±15.8	11.7±0.8	174.1± 7.5
市販豆腐 (絹ごし)	K スーパーマーケット(京都)	82.6±3.1	5.4±0.1	29.1±0.8	217.5± 8.0	25.9±2.8	232.0±10.6
	L 豆腐商店(京都)	85.0±1.1	8.1±0.3	37.0±1.6	153.1±10.0	7.5±0.6	168.8±12.0
	M 豆腐商店(大阪)	89.4±3.3	3.3±0.3	22.8±0.9	79.5± 6.2	6.8±0.5	141.3± 5.1

含有量が多い結果を示した。このなかで、 Fe , Na 及び K は凝固剤の差異による変動は少なかったが、 Mg , Ca では添加する凝固剤によって当然のことながらその含有量は大きく変化した。なお、天然‘にがり’及び豆腐商店‘にがり’添加のものでは、 MgCl_2 添加に次いで Mg 含有量は多かったが、これら‘にがり’について調べたところ、天然‘にがり’は Fe 31.2, Mg 96.666, Ca 22, Na 209, K 105 (mg/100 ml) であり、豆腐商店‘にがり’では Fe 1.3, Mg 4,000, Ca 165, Na 125, K 900 (mg/100 ml) であって、 Mg 含有量が高いものであった。

なお、 K 含有量をみると、本実験の製品では絹ごし豆腐が木綿豆腐より多く、市販製品ではスーパーマーケット入手のものが豆腐商店より入手したものよりその含有量が多かった。このことは、加圧、脱水の工程の相違などが関連するものと思われるが、詳細は明らかではない。

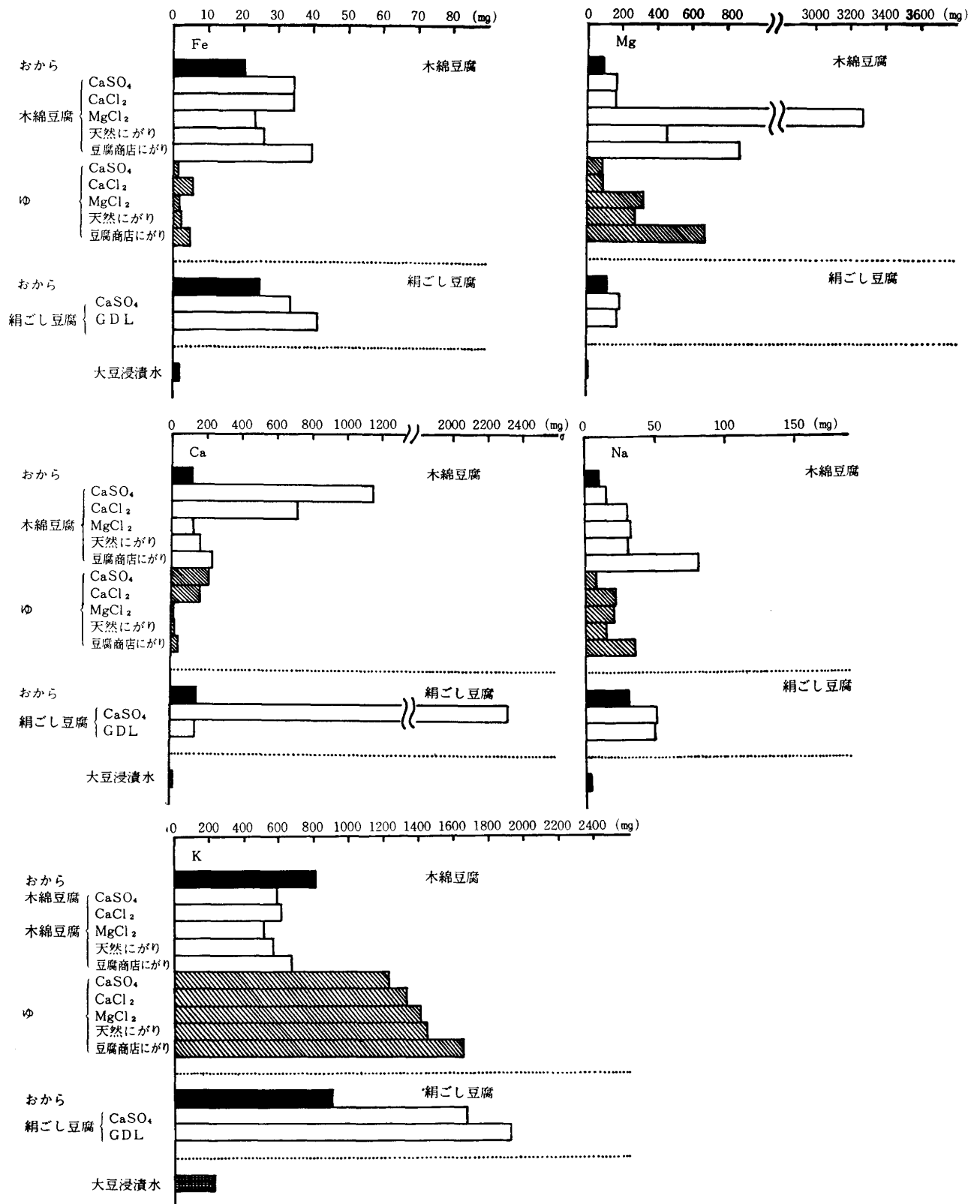
また、本実験の結果からみて、市販製品のうちで大阪での豆腐商店より入手した絹ごしを除いて、いずれも凝固剤として Ca 塩が添加されていることが推定されて興味ある点であった。なお、これは保水性あるいは歩留りなどの点から、多分硫酸カルシウムが使用さ

れているように思われる。

ところで、豆腐は幾多の製造工程を経て作られるものであるが、その中でも無機成分の溶出に関係のある原料大豆の水浸漬及び成型に伴う加圧、脱水などを含め、‘おから’並びに製品のそれぞれの段階での無機成分含有量を測定した。その結果は第3図に示すとおりである。

すなわち、 Fe では大豆浸漬水中及び‘ゆ’中への溶出、移動は少なく、‘おから’及び豆腐中での残存量が多い結果となった。移動性の少ない無機質であり当然の結果であろうと思われるが、凝固剤別には木綿豆腐では豆腐商店‘にがり’で、絹ごし豆腐では GDL がやや高い含量を示したものの、いずれも著しい相違はなかった。

Mg では大豆浸漬水中への溶出は極めて少なかったほか、 Ca 塩あるいは GDL の添加では木綿及び絹ごし豆腐のいずれにおいても大差はなかった。しかしながら、 MgCl_2 , 天然‘にがり’及び豆腐商店‘にがり’では、豆腐中の Mg 含量が高く、特に MgCl_2 添加では顕著であった。また、これら3種の添加剤においては‘ゆ’中への移動も大きかったが、この場合に豆腐中の残存量と‘ゆ’中のそれとを比較すると、 MgCl_2 で



第3図 大豆浸漬水、おから、ゆ及び豆腐中の無機成分含有量
(乾燥大豆150gを使用した場合のそれぞれに含まれる総含有量を示す)

は‘ゆ’中の含量は豆腐中含量の約10%程度であったの
に対して、天然‘にがり’では約70%，豆腐商店‘にがり’
’では約80%にも達し，加圧脱水過程で‘ゆ’中への

移動量の大きいことが注目された。

このことは，添加剤の Mg の多いものでは，当然
‘ゆ’中への移動が大きいことを示すと同時に，天然‘に

がり'あるいは豆腐商店'にがり'では Mg 塩の存在形態並びに可溶移動量が $MgCl_2$ とは相違するのかも知れない。いずれにしても、無機質摂取の上からは注目されるところであろう。

次に Ca についてみると、凝固剤として Ca 塩を添加したものは当然豆腐中含量が高く、木綿豆腐では $CaSO_4$ 添加のものは $CaCl_2$ 添加のものより、また絹ごし豆腐の $CaSO_4$ のものは木綿豆腐のそれよりも、ほぼ2倍程度の含量を示した。このことは、豆乳に対する添加濃度によって影響をうけたものと思われ、特に絹ごしの場合1.44%の濃度を用いたことに起因するものと考えられる。

なお、'おから'中の残存量は Fe あるいは K と比べて比較的少ないものであり、さらに Ca 塩添加の場合'ゆ'中への移動は豆腐中含量の約20%程度である点は興味あるところであって、Ca 摂取の上からは関心のもたれるものであった。

Na では木綿豆腐中含量は $CaSO_4$ 添加で最も少なく、豆腐商店'にがり'添加で最も多かったが、他の添加剤ではほとんど差異はなかった。また、'ゆ'中への移動量もほぼこれらと同様の傾向を示した。なお、絹ごし豆腐では添加剤別には差異はなかったが、豆腐商店'にがり'を除いて、いずれの木綿豆腐よりもその含量が高かった。

本実験の結果からは、Na について添加剤の種類を問わず、豆腐中含量に対して'ゆ'中のそれはほぼ50%にも及び、Mg と同様の傾向を示したが、本来移動性の大きい元素であることに起因しているものと思われる。なお、絹ごし豆腐の'おから'中には木綿豆腐のそれよりも、ほぼ2倍の含量を示したが、これは磨碎時の加水量が $\frac{1}{2}$ であることに起因しているのかも知れないが、その詳細は明らかではない。

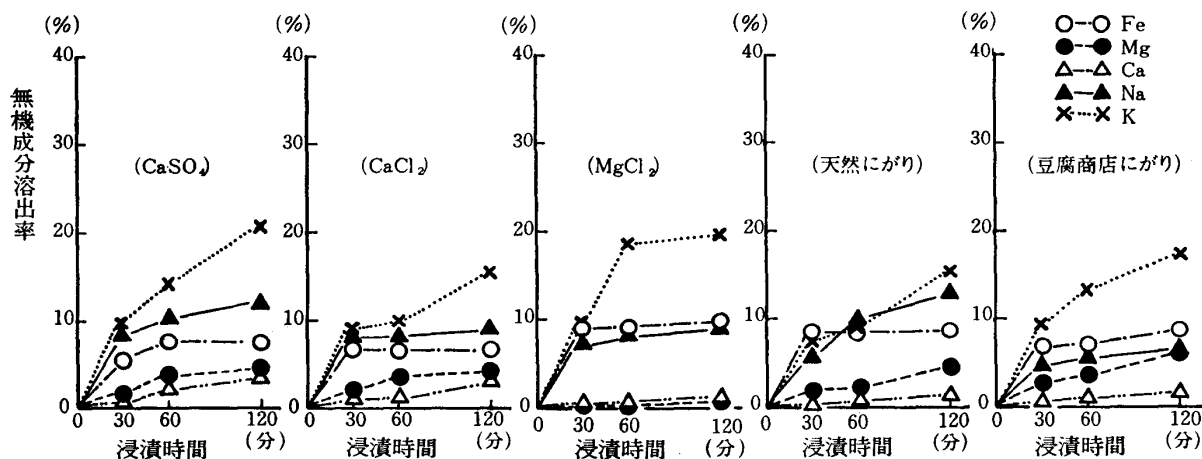
K では、木綿豆腐についてみると、添加剤別には大きな差異はなかったが、特に注目されるのは、'おから'中含量は豆腐中含量より約30%程度含量が高く、かつ'ゆ'中含量は豆腐中のそれよりほぼ2.0~2.5倍程度の含量を示したことである。この傾向は他の元素の挙動とは著しく異なる点であった。さらに、絹ごし豆腐では木綿豆腐の約2.7倍の含量を示した。

このことは、K が最も易溶かつ移動性の大きい元素であり、脱水時に容易に'ゆ'中へ移動することに起因するものと考えられるが、特に木綿及び絹ごし豆腐では K 含量に大きな差異がみられた点は、無機質摂取の上から注目される。

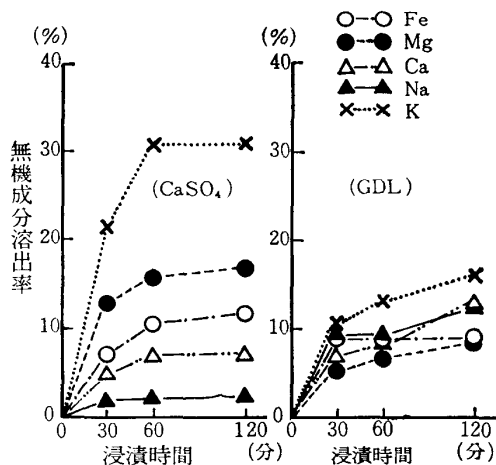
以上に示したように、豆腐製造過程における主な無機成分5種類について、それぞれの挙動を調べたところ、原料大豆中に含有される無機質の多少によって、当然豆腐中含量に差異を生じることがいうまでもなく、また、添加される凝固剤の種類によって、同様に豆腐中含量は左右される。ちなみに、本実験に用いた原料大豆中の含有量は、平均 Fe 34.0, Mg 283.0, Ca 214.0, Na 27.0, K 2,623 (mg% 乾物重)であり、添加した凝固剤濃度は第1表のとおりであって、それぞれの影響をうけたものといえよう。

しかしながら、Mg, Ca 及び K では、それぞれの過程での挙動に興味あるものがあり、今後凝固剤添加別に添加による豆腐ゲル生成の過程と無機成分との相互関係について精査されることが望まれる。

次に、一般的には製造された豆腐は、品温を下げ、また不味成分を除くために、多量の冷水中に浸漬される。したがって、この場合においても豆腐中からの無機成分の移動が考えられる。そこで、製造された豆腐を所定時間水道水中に浸漬し、時間の経過に伴う無機成分の変化を測定したが、その結果は第4図及び第5



第4図 木綿豆腐を水に浸漬した場合の無機成分溶出率



第5図 絹ごし豆腐を水に浸漬した場合の無機成分溶出率

図に示すとおりである。

すなわち、木綿豆腐ではKの溶出率が最も高く、60分経過後では30%にも及んだ。さらに、Na及びFeがこれに次ぎ、Ca及びMgの溶出率はほぼ5%程度で最も低いものであった。また、Kは時間の経過とともに溶出率は増加したが、他の元素はおよそ30分を経過した以降ではほとんど増加しなかった。なお、これらの傾向は、添加剤の種類によって若干の相違がみられたが、いずれも著しい差異は認められなかった。

一方、絹ごし豆腐では、CaSO₄添加の場合にK及びFeではほぼ木綿豆腐と同様な傾向を示したが、Naの溶出率は低く、Mg及びCaではかなりの溶出率を示し、木綿豆腐とは異なる結果となった。また、GDL添加では、溶出率はやや低いもののいずれの元素も時間経過とともに増加した点が注目された。

以上のように、木綿豆腐では凝固剤の種類のいかんを問わず、易溶性が大きく、かつ豆腐中含量の高いKの溶出率が高かったが、絹ごしの場合には凝固剤のいかににかかわらず、Kの溶出率の大きいことには変わりはなかった。また、それぞれ各元素の溶出率及び時間の経過に伴う挙動について、木綿豆腐のそれとは著しく相違するものであった。これらについての詳細は明らかにし得なかったが、Kでは易溶、移動性の大きい元素であり、かつ豆腐中での含量も高いことに基づくものと思われるものの、他の元素の挙動については、たんぱく質の組成や会合の程度などが複雑に影響しているのかも知れない。

もつとも、一般的には原料大豆の磨砕に際して、加水量が大豆の7~8倍以下の量ではたんぱく質の抽出率が急減することから、普通約10倍量程度の水が用い

られる¹²⁾。本実験での加水量は木綿豆腐では約14倍量、絹ごし豆腐では5倍量に調整したものである。さらに凝固剤別の添加濃度も予備実験の結果から、最も適正と思われる濃度を選んだものである。

したがって、豆腐製造過程での本実験で調査した無機成分並びに製造後に水浸漬した場合のそれらの挙動は、一般市販製品と類似した傾向を示すものと思われる。無機質摂取の上から参考の資料たり得るものと考えられる。

要 約

凝固剤を異にした木綿豆腐及び絹ごし豆腐の製造過程、並びに製造後の水浸漬時における主な無機成分の変化を比較検討した。

その結果、豆腐中にはMg、Ca及びKが多く含まれ、Mg及びCa含有量は添加された凝固剤の影響が大きかった。また、K及びCaでは特に絹ごし豆腐は木綿豆腐に比べてその含有量が高かった。さらに、木綿豆腐の場合に、'ゆ'中に移動するKが顕著にみられたことが注目された。

豆腐を水浸漬した場合に、木綿及び絹ごし豆腐のいずれにおいても、Kの溶出率は時間の経過とともに増加した。また、木綿豆腐では凝固剤の種類を問わず、各元素の溶出率には大きな相違はなかったが、絹ごし豆腐では凝固剤によって各元素の溶出率に差異が認められた。

(1984年7月30日受理)

文 献

- 1) 青木宏：調理科学 **5**, 210 (1972)
- 2) 橋詰和宗, 白鳥誠, 中村則子, 渡辺篤二：食品工誌 **22**, 37 (1975)
- 3) 橋詰和宗, 何銀蘭：食品工誌 **25**, 383 (1978)
- 4) 橋詰和宗, 前田正道, 渡辺篤二：食品工誌 **25**, 387 (1978)
- 5) 畑明美, 南光美子：京府大学報 理学・生活科学 **31**, 11 (1980)
- 6) 畑明美, 南光美子：京府大学報 理学・生活科学 **32**, 29 (1981)
- 7) 畑明美, 南光美子：京府大学報 理学・生活科学 **33**, 37 (1982)
- 8) 畑明美, 南光美子：調理科学 **16**, 47 (1983)
- 9) 畑明美, 南光美子：調理科学 **16**, 52 (1983)
- 10) 畑明美, 南光美子：調理科学 **16**, 116 (1983)
- 11) 畑明美, 南光美子：京府大学報 理学・生活科学 **34**, 37 (1983)
- 12) 中嶋恭三：調理科学 **10**, 128 (1977)